



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 53 830 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 199 53 830.1
⑳ Anmeldetag: 9. 11. 1999
㉓ Offenlegungstag: 10. 5. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 D 333/40
C 07 D 409/12
C 07 D 417/12
C 07 D 213/24
C 07 D 239/24
C 07 D 317/30
C 09 K 19/34
C 07 F 7/02
C 07 F 9/547
C 07 F 9/6553
G 09 F 9/35
G 02 F 1/137

DE 199 53 830 A 1

// C07C 327/14, C09K 19/06

⑦① Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦② Erfinder:
Schmidt, Wolfgang, Dr., 63303 Dreieich, DE;
Hornung, Barbara, Dipl.-Ing., 63594 Hasselroth, DE;
Wingen, Rainer, Dr., 65795 Hattersheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Schwefelhaltige Verbindungen und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

⑤⑦ Schwefelhaltige Verbindungen der Formel (I),
 $R^1-X-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-Y-T-Z-R^2$,
wobei die Symbole und Indizes beispielsweise folgende
Bedeutungen haben:
T ungerichtet
Thiophen-2,5-diyl,
 R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter
(mit oder ohne asymmetrische C-Atome) C_{1-20} -Alkyl- oder
 C_{2-20} -Alkenylrest,
 R^2 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter
(mit oder ohne asymmetrische C-Atome) C_{1-20} -Alkylrest
oder C_{2-20} -Alkenylrest,
X: eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder
-OC(=O)O-
Y: -SC(=O)- oder -SCH₂-
Z: eine Einfachbindung oder -O-
 A^1, A^2, A^3 sind ungerichtet unabhängig voneinander
Phenylen-1,4-diyl,
 M^1, M^2 sind ungerichtet unabhängig voneinander
-OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-,
-OCH₂CH₂CH₂-, -CC-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfach-
bindung;
a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1,
ausgenommen die Verbindungen, in denen
T Cyclohexan-1,4-diyl
Y -SC(=O)-
 A^3 Phenylen-1,4-diyl
X -O- oder Einfachbindung
 R^1, R^2 eine C_{1-10} -Alkylgruppe
bedeuten,
können in flüssigkristallinen Mischungen eingesetzt wer-
den.

DE 199 53 830 A 1

Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch optisch aktive geneigt smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

- 5 Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 kürzere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

- 10 Für eine vertiefende Erörterung der technischen Anforderungen an FLCs wird auf die europäische Patentanmeldung 97118671.3 sowie die DE-A 197 48 432 verwiesen.

Alkylthio-Verbindungen für die Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind bereits beschrieben, z. B. in EP-B 0 295 370; Thioester z. B. in J. Prakt. Chem. 321, 619 (1979), *ibid.* 320,191 (1978), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 76, 43(1981), DE-A-29 05 992, DE-A-30 06 982 oder EP-A-0 739 884.

- 15 Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert, unter anderem auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

- 20 Es wurde nun gefunden, daß schwefelhaltige Verbindungen der nachstehenden Formel (I) schon in geringen Zumischmengen die Eigenschaften von Flüssigkristallmischungen, insbesondere chiral-smektischen Mischungen, günstig beeinflussen, z. B. hinsichtlich der dielektrischen Anisotropie und/oder des Schmelzpunktes, aber auch hinsichtlich des Schaltverhaltens, den Werten des Tiltwinkels bzw. dessen Temperaturabhängigkeit.

Gegenstand der Erfindung sind daher schwefelhaltige Verbindungen der Formel (I),

- 25
$$R^1-X-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-Y-T-Z-R^2 \quad (I)$$

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

T ungerichtet

- 30 Thiophen-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CH₃, CN oder F, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Furan-2,5-diyl, Furan-2,4-diyl, Thiazol-2,5-diyl, Thiazol-2,4-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CN oder F

- 35 R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) C₁₋₂₀-Alkyl- oder C₂₋₂₀-Alkenylrest, wobei

a) eine oder zwei nicht terminale CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH₂-Gruppen nicht gleichartig ersetzt sein können und/oder

b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder

- 40 c) eine CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder

d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;

- 45 e) im Falle eines Alkylrestes oder Alkenylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome -CH₃, -OCH₃, -CF₃, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein können;

R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) C₁₋₂₀-Alkylrest oder C₂₋₂₀-Alkenylrest, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben, daß

a) die mit Z verknüpfte -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- bedeutet

b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung und R¹ nicht Wasserstoff ist

- 55 X: eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-

Y: -SC(=O)- oder -SCH₂-

Z: eine Einfachbindung oder -O-

A¹, A², A³ sind ungerichtet unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome unabhängig voneinander durch CN, CH₃ oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F

M¹, M² sind ungerichtet unabhängig voneinander

- 65 -OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung;

a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1, ausgenommen die Verbindungen, in denen

T' Cyclohexan-1,4-diyl

Y -SC(=O)-

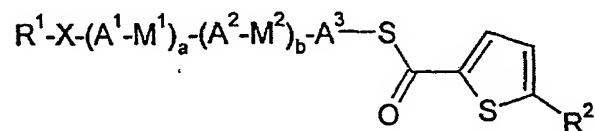
A³ Phenylen-1,4-diyl,

X -O- oder Einfachbindung

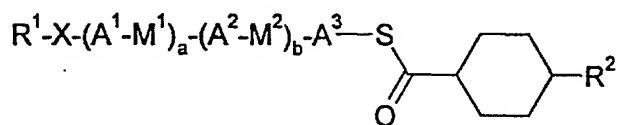
R¹, R² eine C₁₋₁₀-Alkylgruppe
bedeuten."terminal" bedeutet z. B. in R¹ die an X oder an H anknüpfenden CH₂-Gruppen.

"ungerichtet" bedeutet die Möglichkeit eines spiegelverkehrten Einbaus der Gruppe.

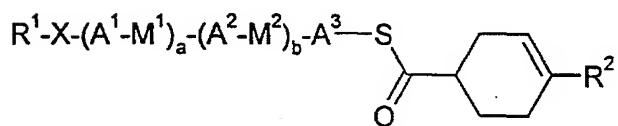
Bevorzugte Verbindungen entsprechen den nachstehenden Formeln (Ia) bis (Ic), in denen a und b jeweils 0 oder 1, in Summe jedoch 1 sowie M¹ und M² jeweils eine Einfachbindung bedeuten und die restlichen Symbole die vorstehende Bedeutung haben



(Ia)

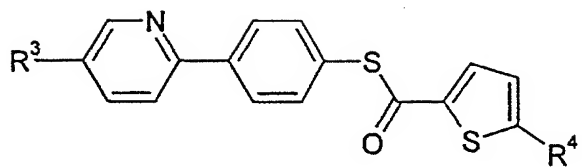


(Ib)

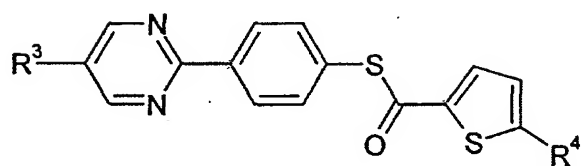


(Ic)

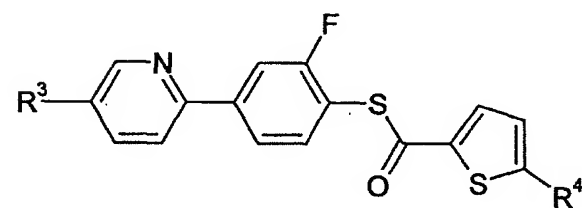
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-24):



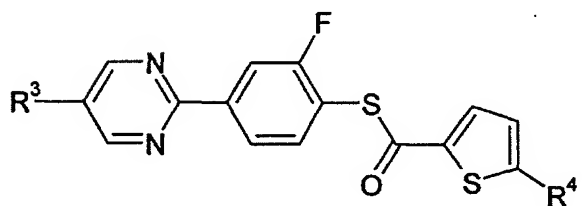
10 (I-1)



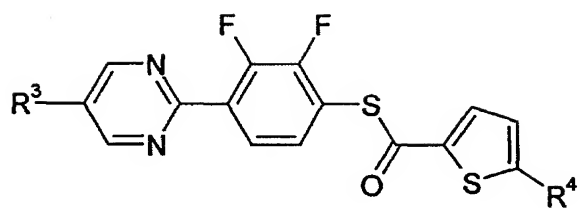
25 (I-2)



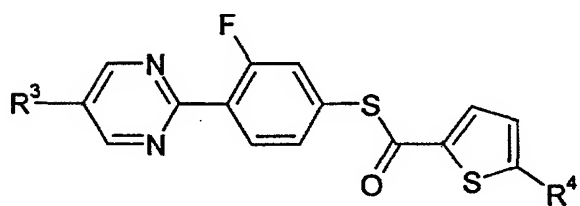
40 (I-3)



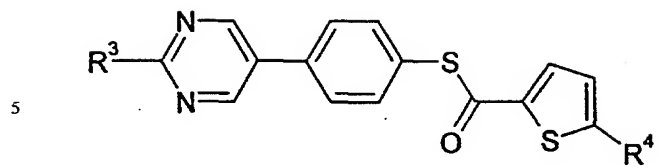
55 (I-4)



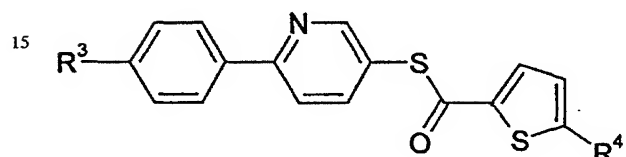
(I-5)



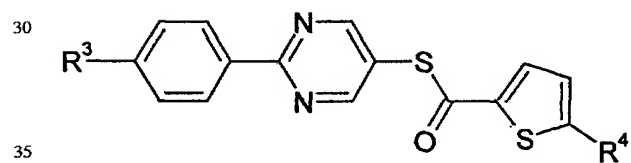
(I-6)



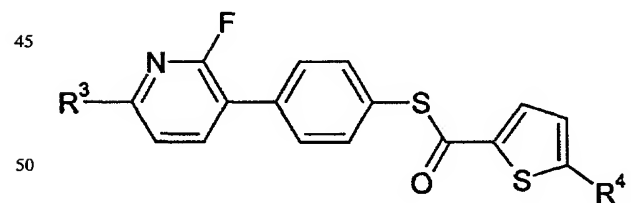
10 (I-7)



20 (I-8)



35 (I-9)

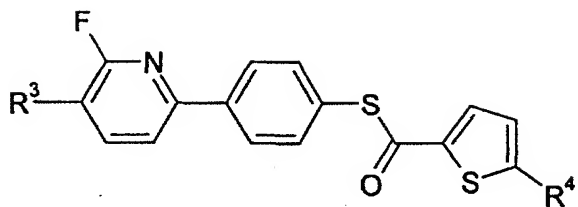


50 (I-10)

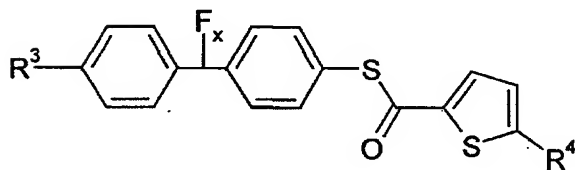
55

60

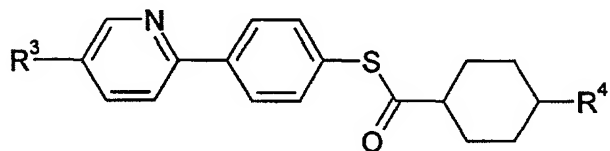
65



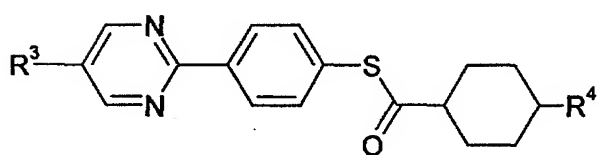
(I-11)



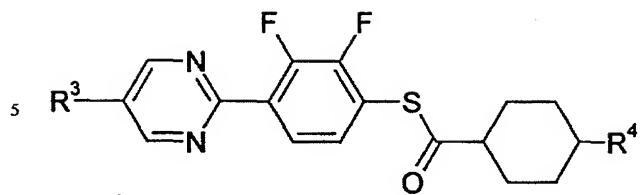
(I-12)



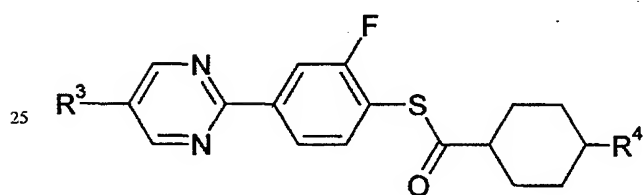
(I-13)



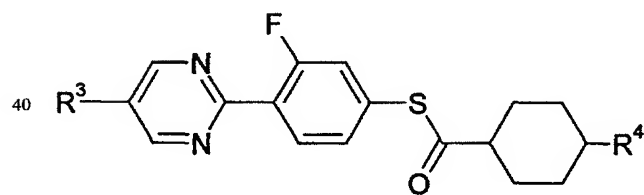
(I-14)



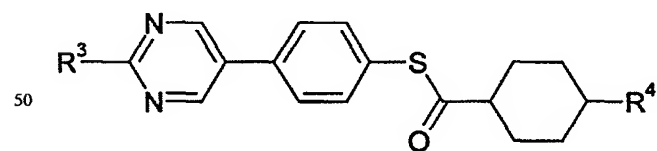
(I-15)



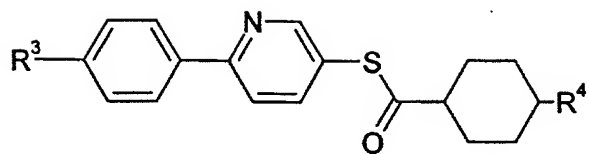
(I-16)



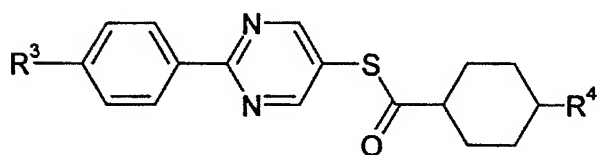
(I-17)



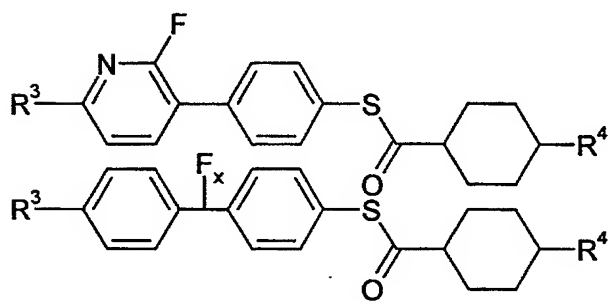
(I-18)



(I-19)

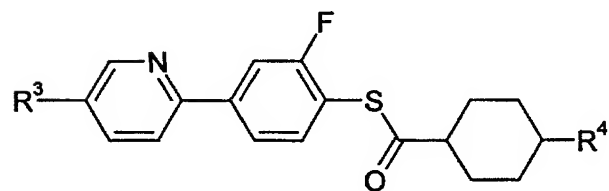


(I-20)

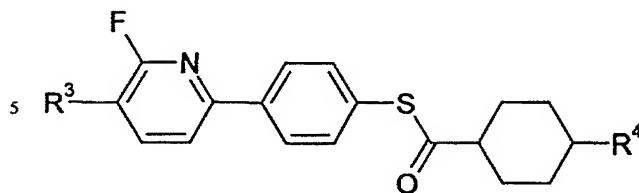


(I-21)

(I-22)



(I-23)



(I-24)

in denen bedeuten:

R³ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;

R⁴ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

F_x im Falle x=0 keine Substitution, im Falle x=1 oder 2 eine Substitution des Biphenyls durch ein oder zwei (benachbarte) F-Atome.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-24), in denen R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-24), in denen R³ einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen und R⁴ Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formel (I), die als optisch aktive Komponenten (Dotierstoff) Einsatz in Flüssigkristallmischungen finden sollen, sind diejenigen bevorzugt, bei denen die Alkylgruppe die asymmetrischen C-Atome enthält in Form mindestens einer der Gruppierungen

- a) -C*(H)(CH₃)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- b) -OC*(H)(CH₃)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- c) -OC*(H)(CH₃)CO₂C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- d) -OC(=O)C*(H)(CH₃)OC_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- e) -OC(=O)C*(H)(F)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- f) -OCH₂C*(H)(F)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- g) -OCH₂C*(H)(F)C*(H)(F)C_mH_{2m+1}, wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- h) Oxiran-2,3-diyl

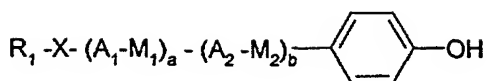
worin C* das asymmetrische C-Atom markiert.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

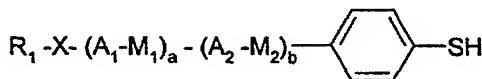
Es kann sich jedoch als erforderlich erweisen, die Literaturmethoden für die Erfordernisse mesogener Bausteine zu variieren/modifizieren, da z. B. funktionelle Derivate mit langen (> C₆) Alkylketten häufig ein geringeres Reaktionsvermögen zeigen als z. B. die Methyl- oder Ethylanaloga.

Insbesondere wird in diesem Zusammenhang auf nachstehendes Syntheschema verwiesen, in dem die Synthese der erfindungsgemäßen schwefelhaltigen Verbindungen beispielhaft näher erläutert wird.

Schema 1

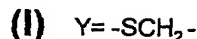
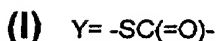


i)



ii)

iii)



i: analog DE-A 34 34 335 oder EP-A D 739 884:

1. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}(=\text{S})\text{Cl}$, KOH, H_2O , Tetrahydrofuran
2. thermisch induzierte Umlagerung
3. KOH, H_2O , Ethylenglykol // HCl.

ii: $\text{HO}_2\text{C}-\text{T}-\text{Z}-\text{R}^2$, Dicyclohexylcarbodiimid, Dichlormethan oder $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{T}-\text{Z}-\text{R}^2$, Base, Tetrahydrofuran

iii: $\text{Hal}-\text{CH}_2-\text{T}-\text{Z}-\text{R}^2$, K_2CO_3 , Aceton

Dabei werden die für die Synthese nach Schema 1 benötigten mesogenen Phenole 1 nach Standardmethoden hergestellt oder im Handel bezogen; gleiches gilt für die Carbonsäuren $\text{HO}_2\text{C}-\text{T}-\text{Z}-\text{R}^2$, während die Verbindungen $\text{Hal}-\text{CH}_2-\text{T}-\text{Z}-\text{R}^2$ aus den Carbonsäuren zugänglich sind, wie z. B. in Beispiel 3 beschrieben. Die mesogenen Thiole 2 können jedoch auch auf anderen Wegen erhalten werden, z. B. aus entsprechend substituierten Anilinen durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumxanthogenat analog Jilek et al., Coll. Czech. Chem. Commun. 55, 1266 (1990), z. B. durch Umsetzung entsprechender Arylhalogenide mit SH^- analog Peach, in Patai, "The Chemistry of the Thiol Group", pt. 2, Seiten 735-744, J. Wiley & Sons, New York, 1974, z. B. durch Umsetzung entsprechender Aryllithium- oder Arylmagnesiumverbindungen mit Schwefelverbindungen analog March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., Seiten 559-560, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo, 1977, z. B. durch Reduktion entsprechender Sulfochloride analog Wandell, in Patai, "The Chemistry of the Thiol Group", pt. 2, Seiten 216-220, J. Wiley & Sons, New York, 1974.

Was die Verknüpfung funktioneller Derivate der schwefelhaltigen Verbindungen mit anderen flüssigkristallspezifischen Bausteinen anbelangt, wird ausdrücklich auf DE-A 197 48 432 verwiesen, in der eine Auflistung dem Fachmann geläufiger Methoden angegeben ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektischen und nematischen, besonders bevorzugt chiral-smektischen Flüssigkristallmischungen. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, die im Inverse-Mode oder in Anzeigen mit Aktivmatrix-Elementen betrieben werden. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung in Mischungen für Aktivmatrix-LCDs, bei denen die chiral smektische Flüssigkristallschicht eine monostabil schaltende Monodomäne ausbildet.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektische und nematische, besonders bevorzugt chiral smektische Flüssigkristallmischungen, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. In diesem Sinne geeignete weitere Mischungskomponenten sind insbesondere in der internationalen Patentanmeldung WO 97/04039 sowie DE-A 197 48 432 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen

men wird.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine Flüssigkristallmischung, vorzugsweise eine chiralsmektische, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält.

Insbesondere bevorzugt sind Schalt- und/oder Anzeigevorrichtungen, die Aktivmatrix-Elemente enthalten (siehe z. B. DE-A 198 22 830) sowie eine chiralsmektische Flüssigkristallmischung.

- 10 In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiel 1

15

5-Propyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)-phenyl]-thioester

- 5,1 g 4-(5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)thiophenol (hergestellt analog DE 34 34 335), 2,6 g 5-Propyl-thiophen-2-carbonsäure (hergestellt nach EP-B-0 364 923) und 3,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung in Form farbloser Kristalle erhalten.

Beispiel 2

25

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]-thioester

- Zu einer Lösung von 5,1 g 4-(5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)thiophenol (hergestellt analog DE 34 34 335) und 1,7 g Triethylamin in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 3,3 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäurechlorid (mittels Thionylchlorid hergestellt aus der im Handel erhältlichen trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure), gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, getropft. Nach 5 h bei Raumtemperatur wird Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan/Heptan) und Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung in Form farbloser Kristalle erhalten.

Analog können die Verbindungen (I-1) bis (I-24) bzw. die Verbindungsklassen (Ia), (Ib) und (Ic) erhalten werden.

35

Beispiel 3

5-Propyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-{5-(4-decylphenyl)pyrimidin-2-yl}phenyl]-thioester

- 40 wird analog Beispiel 1 aus 4-[5-(4-Decylphenyl)pyrimidin-2-yl]thiophenol [185346-51-4] und 5-Propyl-thiophen-2-carbonsäure erhalten.

Beispiel 4

45

(5-Propyl-thiophen-2-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]thioether

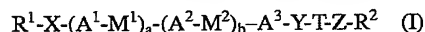
- Eine Mischung äquimolarer Mengen 4-(5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)thiophenol, 2-Brommethyl-5-propyl-thiophen (hergestellt durch LiAlH₄-Reduktion von 5-Propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphin/Brom) und dreifach molarer Mengen Kaliumcarbonat wird in Aceton unter Rückfluß erhitzt. Nach Reaktionsende wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

Analog können alle Verbindungen der Formel (I) erhalten werden, in denen Y die Bedeutung -SCH₂- hat.

Patentansprüche

55

1. Schwefelhaltige Verbindungen der Formel (I),



60

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

T ungerichtet

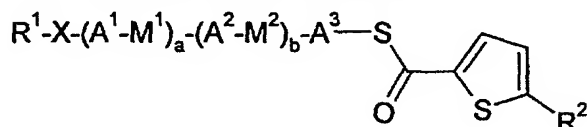
Thiophen-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CH₃, CN oder F, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Furan-2,5-diyl, 2,4-diyl, Thiazol-2,5-diyl, Thiazol-2,4-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CN oder F

65

R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) C₁₋₂₀-Alkyl- oder C₂₋₂₀-Alkenylrest, wobei

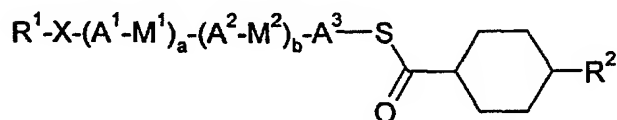
- a) eine oder zwei nicht terminale CH₂-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein

- können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH₂-Gruppen nicht gleichartig ersetzt sein können und/oder
- b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder
- c) eine CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;
- e) im Falle eines Alkylrestes oder Alkenylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome -CH₃, -OCH₃, -CF₃, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein können;
- R² Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) C₁₋₂₀-Alkylrest oder C₂₋₂₀-Alkenylrest, wobei eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben, daß
- a) die mit Z verknüpfte -CH₂-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- bedeutet
- b) R² nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung und R¹ nicht Wasserstoff ist
- X: eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-
- Y: -SC(=O)- oder -SCH₂-
- Z: eine Einfachbindung oder -O-
- A¹, A², A³ sind ungerichtet unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome unabhängig voneinander durch CN, CH₃ oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F
- M¹, M² sind ungerichtet unabhängig voneinander
- OC(=O)-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -OC(=O)CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung;
- a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1, ausgenommen die Verbindungen, in denen
- T Cyclohexan-1,4-diyl
- Y -SC(=O)-
- A³ Phenylen-1,4-diyl,
- X -O- oder Einfachbindung
- R¹, R² eine C₁₋₁₀-Alkylgruppe bedeuten.
2. Schwefelhaltige Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel (Ia)



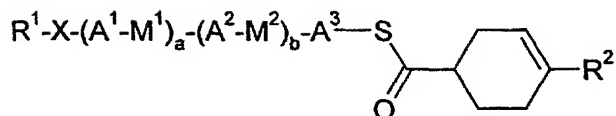
(Ia),

- in denen bedeuten:
- a und b jeweils 0 oder 1, in Summe jedoch 1
- M¹ und M² jeweils eine Einfachbindung
- und die übrigen Reste wie in Anspruch 1 definiert sind.
3. Schwefelhaltige Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel (Ib)



(Ib)

- in denen bedeuten:
- a und b jeweils 0 oder 1, in Summe jedoch 1
- M¹ und M² jeweils eine Einfachbindung
- und die übrigen Reste wie in Anspruch 1 definiert sind.
4. Schwefelhaltige Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel (Ic)



(Ic)

in denen bedeuten:

a und b jeweils 0 oder 1, in Summe jedoch 1

M^1 und M^2 jeweils eine Einfachbindung

und die übrigen Reste wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Flüssigkristallmischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie chiral smektisch ist.

7. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie nematisch ist.

8. Flüssigkristallmischung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 80 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

9. Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine Flüssigkristallmischung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8.

10. Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 9, enthaltend eine chiral smektische Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivmatrizelemente enthält und die Flüssigkristallschicht eine monostabil schaltende Monodomäne ausbildet.